

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 468 688

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 26791**

(54) Composition pour le couchage de papier à haute teneur en matière solide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). D 21 F 3/10; D 21 H 3/66.

(22) Date de dépôt..... 29 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : Société dite : OMYA S.A., résidant en France.

(72) Invention de : Pierre Delfosse et Dieter Strauch.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne une composition pour le couchage de papier à haute concentration en matière solide.

Par produits de recouvrement de couchage à haute teneur en solide, on entend des recouvrements de papier couché ayant 5 une concentration en pigment supérieure à 70 % en poids qui sont employés dans la fabrication de papier couché.

Des produits de recouvrement de couchage à haute teneur en solide sont déjà connus, mais ils ne sont cependant que très peu employés dans la pratique car ils présentent des inconvénients importants, notamment une viscosité très élevée. En outre, 10 on se heurte dans leur emploi à une difficulté pour l'enduction. Ces inconvénients sont notamment à attribuer au fait que les pigments utilisés jusqu'à maintenant dans ces produits de recouvrement présentent une trop haute concentration en particules ultra-fines, c'est-à-dire, inférieures à 0,2 micron.

Pour la fabrication de papier couché avec des produits de recouvrements courants dans une concentration habituelle de 58 à 60 % en pigment sec, on utilise généralement comme pigments de la poudre de kaolin ayant les caractéristiques suivantes : 20 un pouvoir de couleur blanche exceptionnel, une grande finesse (80 % des particules sont de grosseur inférieure à 2 microns), un pouvoir couvrant élevé, une bonne possibilité d'impression sur une couche calandrée ou non.

La structure lamelliforme du kaolin, dont le rapport 25 entre surface extérieure et densité est égal à 4 à 8 pour 1 dans le cas de kolins anglais, a une influence positive sur le brillant du papier couché.

Mais, en dehors du kaolin, on utilise également d'autres pigments tels que le blanc-satin, et, avant tout, divers 30 types de carbonates de calcium d'origine naturelle (craie, calcite ou spath de chaux, marbre) ou d'origine industrielle (carbonate de calcium précipité obtenu par réaction de CO₂ sur un lait de chaux). Ces pigments qui ne sont pas du kaolin doivent posséder deux propriétés fondamentales, à savoir une grande finesse (moins de 70 % des particules inférieures à 0,2 micron) 35 et un pouvoir de coloration blanche. Ces caractéristiques ne suffisent cependant pas encore pour donner au papier couché un brillant satisfaisant lors de l'impression définitive en typographie ou en offset.

En conséquence, d'après la publication de Tappi 78 du congrès annuel de l'Association technique de l'industrie de la pulpe et du papier sous le titre "Le développement du carbonate de calcium fin pour le couchage du papier" par Dennison, 5 on pourraît arriver à la conclusion qu'il était clair que du carbonate de calcium même très fin ne peut pas être utilisé comme pigment unique dans la fabrication de papier couché brillant, ce qui, en fait, n'a jamais été supposé.

Dans les tableaux suivants sont indiqués les résultats 10 comparatifs obtenus conformément à la technique avec des masses de revêtement qui contenaient 58 % de matière solide, soit du kaolin, soit du carbonate de calcium naturel. Les composants de masse étaient pour 100 parties en poids de pigment, 14 parties d'un composé de styrène acrylique et 0,5 partie de carboxyméthyl-cellulose. (voir tableau I en annexe)

On connaît également des masses de recouvrement qui contiennent en même temps du kaolin et du carbonate de calcium et dont le carbonate de calcium contribue à améliorer certaines propriétés du papier et à abaisser le coût de fabrication. Ce 20 pendant, comme on pouvait le prévoir, le brillant est détérioré dans le papier couché obtenu avec le procédé connu, et cela à mesure que la teneur en carbonate croît. Pratiquement, on constate que la proportion maximale acceptable en carbonate de calcium s'élève à 30 parties pour 70 parties de kaolin.

25 Le tableau II, en annexe, montre les résultats obtenus conformément au brevet français n° 73 34 897 en employant des pigments de CaCO_3 de haute finesse avec un diamètre moyen statistique de 0,5 à 0,9 micron et une surface extérieure spécifique de $12 \text{ m}^2/\text{g.}$, en comparaison avec du kaolin. Le recouvrement 30 est effectué au moyen d'un râcloir dans une proportion de 12 g/m^2 avec une vitesse de 800 m/mn suivi d'un calandrage avec une machine comprenant douze cylindres.

Pour l'amélioration du brillant, on connaît des procédés 35 dits procédés HCS dans lesquels on travaille avec de hautes concentrations en pigment dans la masse de recouvrement (désignés comme procédés à haute concentration en matière solide). On utilise ainsi une concentration minimale de 70 % de pigment dans la masse de recouvrement. Cependant, ce procédé dit HCS se heurte

à certaines difficultés du point de vue des propriétés d'écoulement de la masse parce que sa viscosité est augmentée.

Le comportement à l'écoulement d'un pigment est la fonction de nombreux facteurs (procédé de dispersion, type et quantité du produit dispersant) et notamment des caractéristiques de structure ainsi que de la répartition granulométrique du pigment.

La structure lamellaire du kaolin s'oppose à l'obtention de viscosités faibles avec des hautes concentrations en pigment, et cette difficulté est d'autant plus grande que le rapport surface/densité des particules de kaolin est plus grand. En conséquence, le kaolin, lorsqu'il est utilisé comme pigment unique en raison de son mauvais comportement à l'écoulement et de son étalement difficile sous la lame du râcloir, ne peut pas être utilisé dans une masse de recouvrement avec une proportion supérieure à 60 %. En outre, il faut constater que l'amélioration du brillant avec des telles concentrations est pratiquement négligeable, et que le kaolin avec les concentrations usuelles (57 à 60 %) perd pratiquement son brillant maximal.

Dans le cas de carbonate de calcium obtenu par précipitation dont les particules ont la forme de petites baguettes, le comportement à l'écoulement dépend essentiellement de la dispersion. Les carbonates de calcium précités qui sont suffisamment fins pour servir de masse de recouvrement pour le papier, ne doivent pas présenter une concentration en matière solide supérieure à 60 % dans la masse.

La situation est différente avec les carbonates de calcium naturels quel que soit leur type (spathe calcaire, craie, marbre). La structure rhomboédrique de ces pigments permet une haute concentration en matière solide dans l'eau. Ils se répartissent dans de faibles quantités d'eau, contrairement aux pigments de structure en lamelles (kaolin) ou en forme de baguettes (carbonate précipité), et cela même avec une quantité minimale de produit dispersif.

Il est également possible d'obtenir des concentrations relativement stables de l'ordre de grandeur de 75 à 78 % dans l'eau. Pour des masses de recouvrement, il est absolument nécessaire d'obtenir des suspensions aqueuses de carbonate de calcium naturel avec de hautes concentrations (76 %). En vue d'obtenir

une masse de recouvrement ayant une concentration en matière solide minimale de 70 % (conformément au procédé HCS mentionné plus haut) il est nécessaire que la suspension de pigment ait elle-même une concentration en matière solide d'au moins 76 %. Cependant, une comparaison des résultats de deux masses de revêtement fabriquées par le procédé HCS qui contenaient, comme pigment unique, d'une part, du kaolin et, d'autre part, du carbonate de calcium naturel de haute finesse (90 % des particules inférieures à 2 microns) a montré qu'avec le carbonate on obtient toujours un brillant plus faible.

Le tableau III, en annexe, montre la comparaison entre le kaolin et les deux carbonate de calcium naturels utilisés comme pigments uniques dans le procédé HCS.

La comparaison de la masse de recouvrement s'élèvait à 100 parties en poids de pigment pour 14 parties en poids de styrène acrylique-latex et 0,5 partie en poids de produit dispersif mais les concentrations de la masse de recouvrement étaient de 64 % dans le cas du kaolin (ce qui est dans la pratique la valeur maximale admissible pour le pigment) et de 70 % dans le cas du carbonate de calcium naturel.

Au total, les procédé connus montrent donc, des points de vue de la brillance du papier couché, que :

- dans le cas d'une masse de recouvrement classique (58 à 60 % de matière solide) le kaolin donne de meilleures résultats que la carbonate de calcium naturel ou autres pigments industriels (blanc satin, carbonate de calcium précité etc..) et cela indépendamment de la finesse de ces pigments.

- dans le procédé HCS, l'emploi de kaolin est limité à des concentrations inférieures à 66 % et le carbonate de calcium commun ou très fin (jusqu'à 90 % des particules inférieures à 2 microns) donne des résultats plus mauvais que ceux obtenus avec le kaolin dans ce procédé.

Il apparaît donc que les affirmations mentionnées plus haut de S.R. Dennison dans sa conclusion sont pleinement confirmées, indépendamment du procédé de recouvrement utilisé.

D'après le brevet DE 28 08 425, on connaît déjà des matières minimales de charge qui peuvent être utilisées sans inconvenients pour des recouvrements à haute teneur en matière solide.

Ces charges minérales sont caractérisées en ce qu'elles sont préparées par broyage ou criblage suivant la grosseur des particules, et ne contiennent aucune particule ou en tout cas au maximum 15 % en poids de particules inférieures à 0,2 micron 5 de diamètre sphérique. Dans ce brevet sont citées notamment, comme matières minérales de charge, le carbonate de calcium précipité, la dolomie, le kaolin, le talc, le sulfate de baryum et/ou le quartz. D'après ce brevet, sont particulièrement avantageuses des charges minérales qui ne contiennent pas plus de 10 8 % en poids de particules inférieures à 0,2 micron de diamètre sphérique correspondant, qui contiennent une tranche supérieure de particules de 2 à 3 microns de diamètre, et qui contiennent 80 à 95 % en poids de particules inférieures à 1 micron.

La présente invention a pour but de réaliser un recouvrement à haute teneur en matière solide bien déterminé, permettant d'obtenir des papiers couchés qui présentent une brillance particulièrement élevée, qui est égale ou supérieure à celle obtenue avec du kaolin de couchage.

Dans ce but, l'invention a pour objet une masse de recouvrement pour le couchage de papier qui est caractérisée par les propriétés suivantes :

a) elle contient comme pigment unique du carbonate de calcium,

b) la concentration du carbonate de calcium dans l'eau 25 s'élève à 79,3 % en poids,

c) le pH du carbonate dans l'eau est égal à 9,5

d) la granulométrie du carbonate de calcium est la suivante :

- particules inférieures à 2 microns. 100 % en poids

30 - particules inférieures à 1 micron 82,5 % en poids

- particules inférieures à 0,2 micron 14 % en poids

e) la concentration de la masse de recouvrement est de 7 % en poids

f) elle contient un produit liant synthétique constitué 35 par du styrène acrylique-latex dans une proportion de 12 % en poids sec pour 100 % en poids de carbonate de calcium.

Plus particulièrement, l'invention prévoit également une masse de recouvrement pour papier couché qui présente les

caractéristiques a) b) et c) ci-dessus, mais dont la granulométrie est la suivante :

- particules inférieures à 2 microns 100 % en poids
- particules inférieures à 1 micron 73 % en poids
- 5 - particules inférieures à 0,5 micron 30 % en poids
- particules inférieures à 0,2 micron 14 % en poids

les caractéristiques e) et f) restant identiques.

Les carbonates de calcium naturels à utiliser conformément à l'invention peuvent être d'origines différentes et les 10 résultats sont identiques pour l'une ou l'autre masse de départ. Il peut s'agir par exemple de craie (cocolithe clacaire), de sphath calcaire (à structure cristalline), ou de marbre blanc, toutes ces matières étant broyées pour qu'elles présentent les caractéristiques mentionnées ci-dessus. Toutefois, il est important que la teneur minimale en CaCO_3 de ces matières soit de préférence supérieure à 98,5 % afin d'éviter que ces pigments ne soient pas défavorablement influencés par des impuretés.

Les matières de base mentionnées peuvent être à l'état sec, par exemple en forme de poudre, qui présente les caractéristiques conformes à l'invention et qui, avant préparation de la masse de recouvrement elle-même, sont mis en solution aqueuse avec les moyens habituels et en présence d'auxiliaire usuels.

Il est également possible de partir de suspensions déjà connues dans la technique, qui sont épaissies par évaporation 25 afin d'obtenir la concentration élevée nécessaire pour le procédé HCS.

Un avantage important de recouvrement à haute teneur en matière solide conforme à l'invention réside en ce que, d'importantes économies en énergie sont possibles pour l'opération de 30 séchage et que la quantité de liant nécessaire est plus réduite. En ce qui concerne l'énergie nécessaire pour le séchage, on profite du fait qu'on passe d'une concentration de la masse de 58 % à une concentration de 72 %, ce qui représente une économie d'énergie d'un tiers.

35 En ce qui concerne le liant, différents facteurs concourant à son économie, par exemple la granulométrie du pigment et la pénétration du liant dans le papier couché. Dans le cas d'un pigment pour le recouvrement, le besoin en liant est en

général une fonction du diamètre moyen des particules. La composition conforme à l'invention permet un bon comportement à l'écoulement avec un besoin en liant le plus réduit possible.

Le pigment unique conforme à l'invention, en forme de carbonate de calcium naturel possède de meilleures propriétés que le kaolin du point de vue évacuation de l'humidité. L'expérience montre que le besoin en liant pour un tel carbonate est inférieur à celui du kaolin employé comme recouvrement.

Dans le procédé HCS, avec emploi de la composition conforme à l'invention, une quantité d'eau plus faible est présente dans la masse de recouvrement (au maximum 30 %) de sorte que, grâce au séchage rapide, la pénétration du liant est plus difficile, ce qui fausse la qualité du papier pour l'impression.

L'invention est expliquée ci-après à l'aide d'exemples d'application. Les proportions des composants sont chaque fois exprimées en parties en poids ou pourcentages en poids.

EXEMPLE 1 (conforme à l'invention)

Une suspension aqueuse (débouée) d'un carbonate de calcium naturel (craie) avec 64 % de teneur en matière solide est vaporisée dans un évaporateur Delisel à double enveloppe jusqu'à ce que la concentration en pigment se fixe à 79,3 %. Après addition d'un dispersant acrylique en 0,40 partie pour 100 parties de carbonate, et après homogénéisation, on mesure à 100 t/mn, une viscosité Brookfield de 850 m Pas et une valeur pH de 9,5.

On ajoute alors le liant synthétique, constitué par un mélange styrène acrylique de latex en quantité de 12 parties en poids de produit sec pour 100 parties en poids de carbonate, et si nécessaire une petite quantité d'eau pour avoir une concentration finale de 72 % pour une masse de recouvrement dont la viscosité est de 760 m.Pas.

L'enduction de la couche s'effectue comme décrit dans l'exemple 2 dans une porportion de $16,8 \text{ g/m}^2$. On détermine alors la brillance du produit obtenu.

De manière surprenante, on atteint une brillance (mesurée d'après Tappi sous un angle d'incidence et de sortie de rayonnement de 75° avec un appareil Gardner) égale à 66 %.

La masse de recouvrement de papier couché conforme à

l'invention est préparée par exemple de la manière suivante :

Dans un mélangeur rapide, on introduit une bouillie de carbonate de calcium à 9,3 % et on ajoute un produit épaississeur, par exemple de la carboxyméthylcellulose et ensuite le liant de styrène acrylique, le cas échéant un éclaircisseur optique et on règle enfin le pH à 9,5 au moyen de NaOH ou NH₄OH, après un brassage de dix minutes à une vitesse de rotation de 1 300 t/mn, on obtient un pigment pour enduction de viscosité 300 m.Pas.

10 EXEMPLE 2 (exemple de comparaison)

A partir de 100 parties en poids de kaolin Dinkie A, on prépare une suspension aqueuse à 70 % de matière solide, en présence de 0,22 partie de dispersant. On ajoute environ 2 ml de soude par Kg de kaolin pour éléver le pH de 6,8 à 7,2. Après 15 traitement dans une turbine rapide à 1 300 t/mn, la viscosité Brookfield de la suspension, mesurée à 100 t/mn est de 300 m.Pas.

On ajoute encore 12 parties de "Latex Acronal S 360 D" de sorte que la teneur en pigment est abaissée à 65 %. C'est-à-dire à la concentration limite de la masse de recouvrement 20 en kaolin. La viscosité de la masse est alors de 550 m.Pas.

Ensuite, s'effectue l'enduisage avec une installation Keegan selon le procédé connu dit à Trailing Blade la plaque de râclage étant inclinée de 45° par rapport au cylindre de tirage. La pression est alors réglée de telle sorte qu'on obtient une couche de 16,6 g/m². Ensuite, le papier couché est conditionné pendant 48 heures à 20° C et une humidité relative de l'air de 65 %. Ensuite, on effectue cinq passages à travers une calandre à la température ambiante et sous une pression linéaire de 135 kg/cm².

30 Après une autre attente de 24 heures dans les mêmes conditions que précédemment, on détermine la brillance du papier sous un angle de 75° avec un appareil photo-électrique. La grandeur indiquée est la moyenne entre deux mesures, l'une en direction longitudinale du papier et l'autre une direction transversale.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV en annexe.

Ce tableau montre qu'avec emploi du procédé HCS, la

composition conforme à l'invention qui contient comme pigment unique du carbonate de calcium naturel dont la granulométrie est une caractéristique de l'invention, donne une meilleure brillance que le kaolin traditionnel.

5 De manière analogue, on prépare une masse de couchage de papier conforme à l'invention dont on mesure la brillance de la même manière et, on fait la comparaison avec le kaolin. Les résultats sont indiqués dans le tableau V en annexe.

Ce tableau montre qu'avec application du procédé HCS
10 l'autre composition conforme à l'invention, qui contient, comme pigment unique, du carbonate de calcium naturel, dont la caractéristique granulométrique correspondant à l'invention, on obtient une meilleure brillance qu'avec le kaolin traditionnel.

TABLEAU I

	Kaolin	Carbonate de calcium		
		1	2	3
A - <u>Caractéristique du pigment et de la masse de recouvrement</u> -				
% Kaolin inférieur à 2 microns Ca CO ₃ naturel.	75 -	- 90	- 89	- 70
Pigment (parties en poids dans la masse de recouvrement)				
Kaolin Ca CO ₃	100 0	0 100	0 100	0 100
Viscosité de la masse de recouvrement				
m Pas/100 U/minute	500	200	200	160
B - <u>Caractéristique du papier couché</u> -				
Brillant suivant TAPPI (75° - 75°) %	51	31	35	24
après conditionnement, humidité atmosphérique 50 % + 23°C				
super calandre 10 cylindres 200 m/minute				
pression linéaire 150 kg/cm				
température des cylindres 60°C				
Brillant à la pression d'après TAPPI %	67	55	57	45
après conditionnement ci-dessus				
apport 1,2 g/m ² rouge				

T A B L E A U I I

Echantillon N°	1	2	3	4	15
<hr/>					
A - <u>Composition de la masse de recouvrement -</u>					
Kaolin % en poids	100	0	70	70	70
Ca CO ₃ naturel (35 % des particules <2 μ)	0	100	0	30	0
Ca CO ₃ naturel (80 % des particules <2 μ)	0	0	100	0	30
Polyacrylate de Na (produit de dispersion)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
Styrène-acrylate-latex	12	12	12	12	12
<hr/>					
B - <u>Papier couché obtenu -</u>					
Poids g/m ²	92	92	92	92	92
Brillant suivant TAPPI %	62	19	56	38	60
<hr/>					
Brillant imprimé avec 1,2 g/m ² de couleur d'impression %	80	25	77	59	79
<hr/>					

T A B L E A U I I I

	Kaolin	Carbonate de calcium	
<hr/>			
<u>A - Caractéristique du pigment et de la couche de recouvrement -</u>			
% de particules inférieures à 2 microns	75	90	70
1 micron	55	52	28
<hr/>			
Pigment (proportion en poids dans la masse de recouvrement)			
Kaolin	100	0	0
Ca CO ₃ naturel	0	100	100
<hr/>			
Concentration de la masse de recouvrement (%)	58 : 64	58 : 70	58 : 70
<hr/>			
<u>B - Caractéristiques du papier couché -</u>			
Brillant TAPPI (75° - 75°)	51 : 33	31 : 45	24 : 37
% après conditionnement 50 %			
humidité relative de l'air + 23°C			
super calandrage à 10 cylind. 200 m/mm			
pression linéaire 150 kg/cm			
température des cylindres 60°C			
<hr/>			
Brillant imprimé suivant TAPPI % après conditionnement (comme ci-dessus)	67 : 68	55 : 62	45 : 50
Apport 1,2 g/m ² rouge			

T A B L E A U I V

:	Pigment	:	Kaolin	:	Carbonate de calcium (craie)
:		:		:	conforme à l'invention
:	Concentration % du pigment dans l'eau	:	70	:	79,3
:	pH du pigment dans l'eau	:	6,8	:	9,5
:	<u>Granulométrie du pigment</u> :	:		:	
:	% de particules < 2 microns	:		:	100
:	% de particules < 1 micron	:	75	:	82,5
:	% de particules < 0,2 micron	:		:	14
:	Concentration de la masse de couchage (en %)	:	65	:	72
:	Brillance du papier couché (en %)	:	58,5	:	66
:		:		:	

T A B L E A U V

Pigment	Kaolin	Carbonate de calcium (craie)	conforme à l'invention
Concentration en % du pigment dans l'eau	70	79,3	
pH des pigments dans l'eau	6,8	9,5	
<u>Granulométrie caractéristique du pigment</u>			
Couche supérieure en micron		2	
% particules < 2 microns		100	
% particules < 1 micron	75	73	
% particules < Q5 micron		30	
% particules < Q2 micron		14	
Concentration en % de la masse de couchage	65	72	
Surface spécifique g/m ² du pigment	17	17	
Brillance du papier couché en %	58,5	63,5	

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Composition pour couchage de papier avec une composition à teneur élevée en matière solide, caractérisée en ce qu'elle contient comme pigment unique du carbonate de calcium naturel ayant une concentration dans l'eau de 79,3 % en poids, un pH de 9,5 et une granulométrie comportant 100 parties en poids de particules inférieures à 2 microns, 82,5 parties inférieures à 1 micron et 14 parties inférieures à 0,2 micron en une concentration dans la masse de 72 % avec un liant synthétique en styrène acrylique et latex en quantité de 12 % à sec du carbonate de calcium.

2°) Composition pour couchage de papier, suivant la revendication 1, caractérisée par une granulométrie comportant 100 % en poids de particules inférieures à 2 microns, 73 % en particules inférieures à 1 micron, 30 % de particules inférieures à 0,5 micron et 14 % de particules inférieures à 0,2 micron, le carbonate ayant une surface sphérique de 17 g/m^2 .

3°) Composition pour couchage de papier, suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le carbonate de calcium naturel est de la craie.